

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080211

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C08F 2/18
C08F 4/32
C08F 14/06

(21)Application number : 09-239455

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.09.1997

(72)Inventor : ASAHINA KENICHI

EGUCHI YOSHIHIKO

(54) SUSPENSION POLYMERIZATION METHOD FOR VINYL CHLORIDE MONOMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inhibit the formation of coarse polymer particles and also inhibit the formation of glassy particles by subjecting a vinyl chloride monomer to suspension polymn. in the presence of a dispersant, an aq. medium and a polymn. initiator comprising an oil-soluble polymn. initiator and a water-soluble polymn. initiator in a specified ratio.

SOLUTION: Pref., a monomer component comprising vinyl chloride alone or a mixture thereof with a monomer copolymerizable therewith is subjected to suspension polymn. in the presence of 100-30,000 ppm (based on the monomer component) dispersant, 0.01-1 wt.% (based on the monomer component) polymn. initiator comprising an oil-soluble polymn. initiator and a water-soluble polymn. initiator in a wt. ratio of (1/0.005)-(1/0.1) and an aq. medium in a polymerizer. The combination of an oil-soluble polymn. initiator with a water-soluble polymn. initiator can obviate a cause of coarse particle formation, i.e., can prevent fine particles formed in an aq. medium from being agglomerated by a water-soluble polymn. initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-80211

(43)公開日 平成11年(1999)3月26日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 2/18
4/32
14/06

C 0 8 F 2/18
4/32
14/06

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-239455

(22)出願日

平成9年(1997)9月4日

(71)出願人

000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者

朝比奈 研一

山口県新南陽市開成町4560 積水化学工業

株式会社内

(72)発明者

江口 吉彦

山口県新南陽市開成町4560 積水化学工業

株式会社内

(54)【発明の名称】 塩化ビニル系単量体の懸濁重合方法

(57)【要約】

【課題】 得られる塩化ビニル系重合体の粗粒子化及びガラス玉粒子の生成を抑制することができる塩化ビニル系単量体の懸濁重合方法を提供する。

【解決手段】 塩化ビニル系単量体を、分散剤、重合開始剤及び水性媒体の存在下、重合器内で懸濁重合を行うに際し、上記重合開始剤が、油性重合開始剤(a)と水溶性重合開始剤(b)との併用系からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル単量体単独又は塩化ビニル単量体及びこれと共重合可能な単量体の混合物からなる塩化ビニル系単量体を、分散剤、重合開始剤及び水性媒体の存在下、重合器内で懸濁重合を行うに際し、上記重合開始剤は、油性重合開始剤(a)と水溶性重合開始剤(b)との併用系からなり、かつ、両者の重量比が、油性重合開始剤(a)1に対して水溶性重合開始剤(b)0.005～0.1となるように添加することを特徴とする塩化ビニル系単量体の懸濁重合方法。

【請求項2】 塩化ビニル単量体単独又は塩化ビニル単量体及びこれと共重合可能な単量体の混合物からなる塩化ビニル系単量体を、分散剤、重合開始剤及び水性媒体と共に連続的に重合器に供給しながら、水性媒体中で連続的に懸濁重合するに際し、上記重合開始剤には、油性重合開始剤(a)と水溶性重合開始剤(b)との併用系からなり、かつ、両者の重量比が、油性重合開始剤(a)1に対して水溶性重合開始剤(b)0.005～0.1となるように添加することを特徴とする塩化ビニル系単量体の懸濁重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩化ビニル系単量体の懸濁重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、塩化ビニル系単量体の重合に際して、塩化ビニル単量体単独又は塩化ビニル単量体及びこれと共重合可能な単量体の混合物からなる塩化ビニル系単量体を原料とし、ステンレス製等の重合器に、上記原料、水、分散剤、重合開始剤等を回分式又は連続的に仕込み、反応温度を適宜制御して除熱を行いながら重合反応を行い、得られる塩化ビニル系重合体を一括又は連続的に排出する水性懸濁重合方法で提案されている。

【0003】しかし、回分式の懸濁重合方法では、重合時に大部分が懸濁分散剤により塩化ビニル系単量体油滴内で重合が進行するが、一部の微小粒子が油滴外で生じることにより重合体が粗粒子化したり、ガラス玉粒子（内部に空隙がない高密度の粒子）が発生し成形性を損なうという問題点があった。一方、連続懸濁重合方法では、生成する重合体粒子の粒子径が大きくなる粗粒子化現象や、重合体粒子の空隙がなくなる内部高充填化現象等を起こすことがあり、まだ実用化に至っていない。

【0004】塩化ビニル系重合体の連続懸濁重合方法において、重合体粒子の制御方法に関して、水溶性の重合防止剤を重合時に添加する方法が以前から知られている。このような重合防止剤としては、例えば、特開昭63-83101号公報では、ジエチルヒドロキシルアミン又はBHTに代表されるヒンダードフェノール等のヒドロキシル含有化合物；亜硝酸ナトリウム等の亜硝酸塩；チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸亜鉛等の

チオシアン酸塩；メルカプトエタノール等の水溶性硫黄含有化合物などが例示されている。

【0005】しかしながら、このような重合防止剤の添加は、懸濁重合時に水性媒体中で生成する微小粒子を水溶性物質で制御しようとするものであり、スケール防止には有効であるが、完全なガラス玉粒子の発生防止や、塩化ビニル系樹脂の懸濁重合時において、得られる重合体粒子構造の制御に対する効果は認められていない。

【0006】また、連続懸濁重合方法における重合体粒子構造の制御方法に関しては、例えば、特開昭57-192402号公報、特開昭57-205402号公報、特開昭58-91701号公報、特公平6-102682号公報、特公平6-102683号公報、特公平6-102685号公報、特公平6-102687号公報等に種々の提案がなされている。しかし、これらのいずれの方法も、スチレン等の粒子構造の制御には有効であるが、塩化ビニル系単量体の重合では効果が認められず、重合体の粗粒子化や、いわゆるガラス玉粒子の生成を防止することはできなかった。

【0007】以上のように、水性媒体中で生成する微小粒子を水溶性物質により制御しようとする考え方は有効と思われるが、従来より知られている水溶性物質の添加では満足する結果は得られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点を鑑みてなされたものであり、その目的は、得られる塩化ビニル系重合体の粗粒子化及びガラス玉粒子の生成を抑制することができる塩化ビニル系単量体の懸濁重合方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載の発明の塩化ビニルの懸濁重合方法は、塩化ビニル単量体単独又は塩化ビニル単量体及びこれと共重合可能な単量体の混合物からなる塩化ビニル系単量体を、分散剤、重合開始剤及び水性媒体の存在下、重合器内で懸濁重合を行うに際し、上記重合開始剤が、油性重合開始剤(a)と水溶性重合開始剤(b)との併用系からなり、かつ、両者の重量比が、油性重合開始剤(a)1に対して水溶性重合開始剤(b)0.005～0.1となるように添加することを特徴とする。

【0010】本発明の請求項2記載の発明の塩化ビニルの懸濁重合方法は、塩化ビニル単量体単独又は塩化ビニル単量体及びこれと共重合可能な単量体の混合物からなる塩化ビニル系単量体を、分散剤、重合開始剤及び水性媒体と共に連続的に重合器に供給しながら、水性媒体中で連続的に懸濁重合するに際し、上記重合開始剤が、油性重合開始剤(a)と水溶性重合開始剤(b)との併用系からなり、かつ、両者の重量比が、油性重合開始剤(a)1に対して水溶性重合開始剤(b)0.005～0.1となるように添加することを特徴とする。

【0011】本発明で用いられる塩化ビニル系単量体において、塩化ビニル単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル；エチレン、プロピレン等のオレフィンの他、無水マレイン酸、アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニリデンなどが挙げられるが、塩化ビニルと共重合するものであれば、特に限定されるものではない。これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてもよい。

【0012】本発明で用いられる分散剤としては、特に限定されず、例えば、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの他、ポリエチレンオキサイド、アクリル酸、ゼラチン等の水溶性高分子；メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の水溶性セルロース；ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等の水溶性乳化剤などが挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてもよい。

【0013】上記分散剤の使用量は、塩化ビニル系単量体に対して、100～30,000ppmが好ましい。

【0014】本発明で使用される重合開始剤としては、油性重合開始剤(a)と水溶性重合開始剤(b)とが併用される。

【0015】上記油性重合開始剤(a)としては、通常塩化ビニルの懸濁重合に用いられる油性重合開始剤が使用される。油性重合開始剤(a)としては、例えば、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、 α -ヘキシルパーオキシピバレート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、 α -ヘキシルネオヘキサノエート、2,4,4-トリメチルペンチル-2-パーオキシ-2-ネオデカノエートのパーエステル化合物；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物；デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、シクロヘキサノールパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、 p -メンタンハイドロパーオキシド、 α -ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、2,4,4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、イソブチルパーオキシド等のパーオキシド化合物； α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、 α , α' -アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、 α , α' -アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバ

レロニトリル)等のアゾ化合物などが挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてもよい。

【0016】上記油性重合開始剤(a)として、好ましくは、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -ブチルパーオキシピバレート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート等のパーエステル化合物；ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物；ラウロイルパーオキシド、 α -ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、2,4,4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート等のパーオキシド化合物である。

【0017】上記水溶性重合開始剤(b)としては、通常の乳化重合に用いられるのが使用可能であり、例えば、過硫酸や過ホウ酸の、アンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩；過酸化水素水、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物などが挙げられ、好ましくは、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素水である。

【0018】上記油性重合開始剤(a)と水溶性重合開始剤(b)との併用系において、両者の重量比は、油性重合開始剤(a)1に対して、水溶性重合開始剤(b)0.005～0.1となるように添加し、好ましくは0.01～0.05である。

【0019】水溶性重合開始剤(b)の比率が、0.005未満では、懸濁重合中に生成する微小粒子同士を互いに凝集させる能力が不足し、粗大粒子に取り込まれて粗大化が進行することになる。また、水溶性重合開始剤(b)の比率が、0.1を超えると、懸濁重合として塩化ビニル系単量体油滴内だけでなく、水性媒体中での重合の進行が著しくなり、重合が不安定になりブロック状重合体を形成する。

【0020】上記油性重合開始剤(a)及び水溶性重合開始剤(b)の合計使用量は、塩化ビニル系単量体に対して、0.03～1重量%が好ましい。尚、水溶性重合開始剤(b)の使用量は、塩化ビニル系単量体に対して、0.0002重量%以上が好ましい。

【0021】上記重合開始剤は、塩化ビニル系単量体油滴と予め混合しておくことが好ましい。重合開始剤を重合器へ連続的に供給する場合は、塩化ビニル系単量体油滴内に重合開始剤が含有されるように予め油滴と混合しておくことが好ましい。尚、重合開始剤(a)及び(b)の両者を油滴の存在なしに混合することが好ましくない場合は、仕込み方法、配管、予備混合槽の分離を行うことが好ましい。特に、連続的に懸濁重合する方法にあっても同様である。

【0022】上記塩化ビニル系単量体、分散剤、重合開

始剤等からなる原料懸濁液は、重合器へ所定の混合比率で仕込むことが好ましく、特に、連続的に懸濁重合する方法では、所定の重合比率に達した時点で、一定の速度で連続的に重合器へ供給するが、その際各原料を別々のラインから供給してスタティックミキサー等で混合して供給してもよいし、別の攪拌機付き耐圧容器中で予め調製して供給してもよい。スタティックミキサーとしては、例えば、東レエンジニアリング社、ノリタケカンパニー社から市販されているものを使用することができる。

【0023】特に、連続懸濁重合の場合、上記原料懸濁液の投入は、重合器の液相部へ行うことが好ましい。液相部への投入によって、原料懸濁液の飛散を防止することができる。さらに、上記原料懸濁液を所定の重合反応温度の -10°C から $+5^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱して、重合器へ供給することが好ましい。

【0024】本発明の懸濁重合方法では、従来の塩化ビニル系単量体の重合に使用される、重合調整剤、連鎖移動剤、重合禁止剤、pH調整剤、安定剤、スケール防止剤等が添加されてもよい。

【0025】本発明でいう連続重合方法とは、単独の重合器又は複数個結合した重合器に連続的に原料を供給し同時に製品を排出する方法をいう。

【0026】

【作用】本発明の懸濁重合方法の目的は、重合器内に長い間存在する粒子の粒子径が肥大化することを抑えることにある。粒子粒子径が肥大化すると、最終的に得られる塩化ビニル系重合体の粗粒子化及び内部高充填化の原因となる。本発明では、この粒子径の肥大化を防止するために、油性重合開始剤と水溶性重合開始剤とを併用することにより、粒子が粗大化することの原因の一つである水性媒体中で生成した微小粒子同士を水溶性重合開始剤によって凝集させることにある。この方法により、既に懸濁重合で生成したグレイン粒子又はサブグレイン粒子表面への付着を抑制することができる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0028】（実施例1）内容積200Lのジャケット及び攪拌翼を備えたステンレス製重合器に、 40°C のイオン交換水90Kg、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（ケン化度：72モル％、平均重合度：800）を塩化ビニル単量体に対して1,100ppm仕込んだ後、重合器内を100mmHgまで真空にし、塩化ビニル単量体75Kgを仕込んだ。次いで、塩化ビニル系単量体に対して、油性重合開始剤 α -クロミルパーオキシネオデカネート600ppm及び水溶性重合開始剤過硫酸カリウム12ppmをそれぞれ圧入した後、重合器内を 57°C に昇温した。重合器の内温が 57°C に達した後約6時間一

定温度に保ち、重合転化率が90%に達した時点で、冷却、排ガスし懸濁重合反応を停止し、内容物（重合体スラリー）を取り出した。これを脱水乾燥して塩化ビニル系樹脂を得た。

【0029】（実施例2）内容積200Lのジャケット及び攪拌翼を備えたステンレス製重合器に、 40°C のイオン交換水90Kg、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（ケン化度：72モル％、平均重合度：800）を塩化ビニル単量体に対して2,000ppm仕込んだ後、重合器内を100mmHgまで真空にし、塩化ビニル単量体75Kgを仕込んだ。次いで、塩化ビニル単量体に対して、油性重合開始剤として α -クロミルパーオキシネオデカノエート600ppm及び水溶性重合開始剤として過硫酸カリウム12ppmをそれぞれ圧入した後、重合器内を 57°C に昇温した。重合器内の温度が 57°C に達すると同時に、下記原料懸濁液の供給を開始し、また同時に内容積を一定に維持するように重合体スラリーの抜き出しを開始し、連続重合反応を行った。30時間連続重合反応を行った後、原料懸濁液の供給を停止、冷却、排ガスして連続重合反応を停止し、内容物（重合体スラリー）を取り出した。これを脱水乾燥して塩化ビニル系樹脂を得た。

【0030】尚、上記原料懸濁液は、予め予備混合タンク内で、塩化ビニル単量体（ 20°C ）に、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（ケン化度：72モル％、平均重合度：800）を塩化ビニル単量体に対して2,000ppm、及び 40°C のイオン交換水を塩化ビニル単量体1に対して1.2の割合（重量比）で混合したものを使用した。また、原料懸濁液の重合器への供給速度を55.3Kg/時とした。

【0031】重合開始剤は、油性重合開始剤として α -クロミルパーオキシネオデカネートを30g/時、水溶性重合開始剤として過硫酸カリウムを0.6g/時でそれぞれ別のポンプと別配管から重合器中へ連続的に供給した。尚、水溶性重合開始剤は少量のため、3分毎に間欠的に供給した。

【0032】（実施例3、4、比較例2～4）表1及び2に示した配合量の、油性重合開始剤及び水溶性重合開始剤を使用したこと以外は、実施例2と同様にして連続懸濁重合反応を行い、塩化ビニル系樹脂を得た。

【0033】（比較例1）表2に示した配合量の油性重合開始剤を使用したこと以外は、実施例1と同様にして懸濁重合反応を行い、塩化ビニル系樹脂を得た。

【0034】上記実施例及び比較例で得られた塩化ビニル系樹脂につき、下記の評価を行いその結果を表1及び2に示した。

（1）粒度分布

JIS K8801に準拠して測定した。

（2）嵩比重

JIS K6721に準拠して測定した。

(3) 空隙率

水銀圧入ポロシメーターを用いて、 $2,000\text{Kg}/\text{cm}^2$ Gで塩化ビニル系100g当たり圧入される水銀の容量を測定して空隙率を求めた。

(4) ガラス玉

42メッシュの標準篩でふるい、篩上に残った粒子を顕

- ・塩化ビニル系樹脂 100重量部
- ・ジブチル錫メルカプト (三共有機合成社製「JF-10B」) 2重量部
- ・エステル系ワックス (ヘキスト社製「JF-10B」) 0.5重量部

(6) スケール付着状況

重合反応終了後、重合器内におけるスケールの付着状況を目視観察した。

微鏡観察し、半透明の粒子の数を数えた。

(5) ゲル化時間

塩化ビニル系樹脂に安定剤を加えて下記の樹脂組成物を調製し、この樹脂組成65gをハーケ社製「レオコード90」に投入し、 190°C 、50rpmでゲル化するまでの時間を測定した。

【0035】

【表1】

			実 施 例			
			1	2	3	4
重 合 形 式			回分式	連続式	連続式	連続式
重合開始剤	(a)	物質名	CP	CP	CP	EH
		添加量 (ppm)	600	600	500	500
	(b)	物質名	過硫酸 カリウム	過硫酸 カリウム	過硫酸 アモニウム	過硫酸 カリウム
		添加量 (ppm)	12	12	4	40
	重量比 (a/b)		0.02	0.02	0.008	0.08
粒度分布 (%)	>60メッシュ		0.6	0.4	0.7	0.5
	60~100メッシュ		12.2	7.7	6.2	5.3
	100~150メッシュ		69.4	81.3	83.3	80.0
	150~200メッシュ		17.7	10.4	9.6	13.9
	200メッシュ \geq		0.1	0.2	0.2	0.3
嵩比重 (g/ml)			0.585	0.563	0.575	0.574
空 隙 率 (%)			27.2	26.8	25.1	25.6
ガラス玉 (個/100g)			0	0	0	0
ゲル化時間 (秒)			85	95	105	105
スケール付着状況			なし	なし	なし	なし

CP: α -クミルパーオキシネオデカノエート
EH: ジー2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート

【0036】

【表2】

			比較例			
			1	2	3	4
重合形式			回分式	連続式	連続式	連続式
重合開始剤	(a)	物質名	CP	CP	CP	CP
		添加量 (ppm)	600	600	800	800
	(b)	物質名	—	過硫酸 アモニウム	過硫酸 カリウム	—
		添加量 (ppm)	—	120	1.6	—
	重量比 (a/b)		—	0.2	0.002	—
	粒度分布 (%)	>60メッシュ		0.6	20.1	5.2
60～100メッシュ		20.3	26.3	11.6	13.2	
100～150メッシュ		63.2	32.5	72.9	2.7	
150～200メッシュ		13.5	18.7	10.1	9.3	
200メッシュ \geq		0.8	2.4	0.2	0.4	
嵩比重 (g/ml)			0.542	0.607	0.622	0.616
空隙率 (%)			24.9	23.5	20.1	20.8
ガラス玉 (個/100g)			7	24	2	5
ゲル化時間 (秒)			110	130	135	135
スケール付着状況			あり	多い	なし	なし

CP: α -クロミルバーオキシネオデカノエート

【0037】

【発明の効果】本発明の塩化ビニル系単体の懸濁重合方法は、上述の構成であり、得られる重合体微粒子には

はガラス玉の発生がなく、嵩比重が高い割に空隙率も高く、粒度分布もよく、ゲル化性能が優れる。